

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C01B 33/158</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17287</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04821 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. November 1996 (05.11.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 41 279.6      6. November 1995 (06.11.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PREPARING ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS USING ALCOHOLS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELN UNTER VERWENDUNG VON ALKOHOLEN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a process for preparing aerogels with hydrophobic surface groups, in which: a) a silicate-like lyogel is prepared; b) optionally, the lyogel prepared in step a) is subjected to a solvent exchange with another solvent; c) the gel obtained in step a) or b) is surface-modified with at least one C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohol; and d) the surface-modified gel obtained in step c) is dried subcritically.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man a) ein silikatisches Lyogel vorlegt, b) gegebenenfalls das in Schritt a) vorgelegte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen Lösungsmittel unterwirft, c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohol oberflächenmodifiziert, und d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächenmodifizierte Gel unterkritisch trocknet.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen unter Verwendung von Alkoholen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten  $\text{SiO}_2$ -Aerogelen unter Verwendung von Alkoholen.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z. B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt.

$\text{SiO}_2$ -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im

allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO<sub>2</sub> vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO<sub>2</sub>-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO<sub>2</sub>-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane (Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO<sub>2</sub>-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm<sup>3</sup> und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Darüber hinaus fallen bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten  $\text{SiO}_2$ -Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern. Die damit verbundenen, besonders korrosionsbeständigen Produktionsanlagen sind ebenfalls sehr teuer. Das mit der Entstehung sehr großer Mengen an HCl-Gas verbundene Sicherheitsrisiko bedarf noch zusätzlich einer sehr aufwendigen Technik und ist damit ebenfalls sehr kostenintensiv.

Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ( $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der DE-A-43 42 548 offenbart.

Die weiter oben beschriebenen, mit der Verwendung von chlorhaltigen

Silylierungsmitteln verbundenen Probleme der außerordentlich hohen Verfahrenskosten sind jedoch durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial nicht gelöst.

In der deutschen Patentanmeldung P 19502453.2 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird das in den oben beschriebenen Verfahren, auf unterschiedlichen Wegen erhaltene silikatische Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxysilane  $(\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 1$  bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte  $\text{SiO}_2$ -Gel kann anschließend wiederum aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel ebenfalls einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

In der WO 95/06617 werden hydrophobe Kieselsäureaerogele offenbart, die durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wässrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wässrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhältlich sind.

Als Alkohole eignen sich dabei für den Wasseraustausch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkohole, vorzugsweise  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$ -Alkohole, insbesondere Isopropanol.

Es ist bekannt, daß es bei Verwendung der oben genannten Alkohole unter

überkritischen Bedingungen (WO 95/06617) zu einer Veresterung des verwendeten Alkohols mit den Oberflächen-OH-Gruppen des Lyogels kommt. Dadurch können Alkoxy-modifizierte Aerogele, wie z.B. Isopropoxy-modifizierte Aerogele erhalten werden, die hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen.

Nachteilig bei dem in der WO 95/06617 offenbarten Herstellungsverfahren ist jedoch, daß überkritische Bedingungen für die Trocknung benötigt werden, die z.B. für Isopropanol bei einer Temperatur im Bereich von 240 bis 280°C und bei einem Druck von etwa 55 bis 90 bar liegen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen bereitzustellen, das keines der oben beschriebenen und damit aus dem Stand der Technik bekannten Probleme aufweist. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren kostengünstig sowie verfahrenstechnisch einfach durchzuführen sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man

- a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,
- b) gegebenenfalls das in Schritt a) vorgelegte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen Lösungsmittel unterwirft,
- c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohol oberflächenmodifiziert, und
- d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächenmodifizierte Gel unterkritisch trocknet.

Vorzugsweise werden C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole verwendet, wie z.B. Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol, sek.-Pentanol und tert.-Pentanol. Besonders bevorzugt sind Isopropanol, Isobutanol und tert.-Butanol.

Der Alkohol wird dabei im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittel eingesetzt. Ferner können auch Gemische der oben genannten Alkohole eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist (i). Als Si-Alkoxid wird ein Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxy- oder Tetramethoxysilan verwendet. Das organische Lösungsmittel ist dabei vorzugsweise ein Alkohol, besonders bevorzugt Ethanol oder Methanol, dem bis zu 20 Vol.-% Wasser zugesetzt sein können.

Bei der Hydrolyse und Kondensation der Si-Alkoxide in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser können in einem ein- oder zweistufigen Schritt als Katalysatoren Säuren und/oder Basen zugesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Lyogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wässrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert  $\leq 3$  bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert und, falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht (ii). Dabei wird im allgemeinen Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei vor allem solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Base wird im allgemeinen  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls eine Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte  $\text{SiO}_2$ -Gel mit Wasser im wesentlichen elektrolytfrei gewaschen. Vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit aufweist wie entmineralisiertes Wasser. Vor dem Waschen läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere



80 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 7. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden und insbesondere 1 Sekunde bis 5 Stunden.

Das in (i) oder (ii) erhaltene Gel wäscht man solange mit einem organischen Lösungsmittel, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-%, vorzugsweise  $\leq 2$  Gew.-% und besonders bevorzugt  $\leq 1$  Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt als Lösungsmittel sind Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol und Aceton. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

Der Schritt a) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt.

Das in Schritt a) hergestellte Lyogel kann ferner aus oben beschriebenen silikatischen Ausgangsverbindungen hergestellt sein, die zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als organische Lösungsmittel werden in Schritt b) im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird Isopropanol als Lösungsmittel in Schritt b)

verwendet. Unter Lösungsmitteltausch ist dabei nicht nur der einmalige Tausch des Lösungsmittels zu verstehen, sondern gegebenenfalls auch das mehrmalige Wiederholen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Man kann auch das in Schritt b) erhaltene Lyogel einer weiteren Alterung unterziehen. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren Temperaturen gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden. Nach einer solchen Alterung kann sich gegebenenfalls ein weiterer Lösungsmitteltausch zu einem gleichen oder anderen Lösungsmittel anschließen. Dieser zusätzliche Alterungsschritt kann gegebenenfalls, auch nochmals wiederholt werden.

In Schritt c) wird das aus Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohol oberflächenmodifiziert, in dem es in einem Druckbehälter oder Autoklaven unter Druck und erhöhter Temperatur gehalten wird.

Als Alkohole werden bevorzugt Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol, sek. Pentanol und tert.-Pentanol verwendet. Besonders bevorzugt sind Isopropanol sowie Isobutanol oder tert.-Butanol. Diese können allein, in Gemischen oder mit anderen nichtreaktiven organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, wie z.B. Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, n-Hexan oder Toluol, verwendet werden.

Die Temperaturen und Drücke zur Oberflächenmodifizierung hängen vom jeweils verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ab. Sie liegen jedoch deutlich unterhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes der verwendeten Alkohole.

Bevorzugt ist eine Temperatur zwischen 25°C und 220°C, besonders bevorzugt

zwischen 150 und 220°C.

Der Druck liegt bevorzugt zwischen 1 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 bar.

Die Zeiten, bei dem das Lyogel unter diesen Bedingungen gehalten wird, liegen bevorzugt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, besonders bevorzugt sind Zeiten zwischen 30 Minuten und 10 Stunden.

Gegebenenfalls können zusätzlich auch noch geringe Mengen eines Silylierungsmittels zugesetzt werden. Als Silylierungsmittel eignen sich im allgemeinen Silane der Formeln  $R^1_{4-n}SiCl_n$  oder  $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$  mit  $n = 1$  bis 3, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise auch solche, wie in der DE-A-44 30 669 offenbart.

Die Mengen liegen im allgemeinen zwischen 0 und 1 Gew.-% (bezogen auf das Lyogel), bevorzugt sind Konzentrationen zwischen 0 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 0,2 Gew.-%.

Zur Beschleunigung des oberflächenmodifizierenden Prozesses kann sich ferner Wasser im System befinden. Bevorzugt sind dabei Konzentrationen zwischen 0 und 10 Gew.-% (bezogen auf das Lyogel). Darüber hinaus können sich auch dem Fachmann bekannte Katalysatoren, wie z.B. Säuren, Basen oder metallorganische Verbindungen zur Beschleunigung des Prozesses im System befinden.

Gegebenenfalls wird das im Schritt c) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt d) noch einem Lösungsmitteltausch unterzogen. Als Lösungsmittel werden dazu im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische der oben genannten Lösungsmittel verwenden. Bevorzugte

Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, i-Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird i-Propanol als Lösungsmittel verwendet.

In Schritt d) wird das oberflächenmodifizierte Gel unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 100°C, sowie Drücken von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind dauerhaft hydrophob.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Oberflächenmodifizierung noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel  $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ , wobei  $n = 2$  bis 4 ist und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt. Diese Netzwerkverstärkung kann vor und/oder nach jedem durchgeführten Alterungsschritt bzw. Lösungsmitteltausch durchgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Gel vor der Trocknung einen E-Modul auf der größer als 3 MPa beträgt, eine Oberfläche nach BET auf, die größer als 400 m<sup>2</sup>/g ist und eine Porenradienverteilung auf, die im Bereich von 2 bis 20 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10 nm, liegt, damit die nach der unterkritischen Trocknung erhaltenen Aerogele vorzugsweise eine Dichte von  $\leq 200$  kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt von  $\leq 150$  kg/m<sup>3</sup> aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

#### Beispiel 1

2 l einer Natriumwasserglaslösung ( $\text{SiO}_2$ -Gehalt 6 Gew.-% und  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 1 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen <sup>®</sup>Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von 5°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3,0 Stunden bei 85°C gealtert. Das gealterte Hydrogel hat einen Elastizitätsmodul von 15,5 MPa. Es wird mit Isopropanol so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2,0 Gew.-% liegt. Anschließend wird das isopropanolhaltige Lyogel in Isopropanol in einem Autoklaven auf 220°C und einen Druck von 40 bar erhitzt und 3 Stunden unter diesen Bedingungen gehalten. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C). Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm<sup>3</sup>. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 500 m<sup>2</sup>/g. Der  $\lambda$ -Wert liegt bei 0,018 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen, bei dem man
  - a) ein silikatisches Lyogel vorlegt,
  - b) gegebenenfalls das in Schritt a) vorgelegte Lyogel einem Lösungsmitteltausch zu einem anderen Lösungsmittel unterwirft,
  - c) das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel mit mindestens einem  $C_1$ - $C_6$ -Alkohol oberflächenmodifiziert, und
  - d) das in Schritt c) erhaltene, oberflächenmodifizierte Gel unterkritisch trocknet.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) mindestens einen  $C_3$ - $C_5$ -Alkohol einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) Isopropanol, Isobutanol oder tert.-Butanol einsetzt.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Alkohol in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittel einsetzt.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das durch Hydrolyse und Kondensation von Si-Alkoxiden in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser erhältlich ist, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

gekennzeichnet, daß man ein silikatisches Lyogel vorlegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wässrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert  $\leq 3$  bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gel polykondensiert und falls eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht, und anschließend das erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels  $\leq 5$  Gew.-% ist.

7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) erhaltene  $\text{SiO}_2$ -Gel bevor man es wäscht bei 20 bis 100°C und einem pH-Wert von 4 bis 11 für eine Dauer von 1 Sekunde bis 48 Stunden altern läßt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt b) als organisches Lösungsmittel einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkohol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und/oder Toluol einsetzt.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt a) oder b) erhaltene Gel vor der Silylierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel  $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ , wobei  $n = 2$  bis 4 ist und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 220°C, einem Druck von 1 bis 50 bar zwischen 30 Minuten und 20 Stunden durchführt.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation in Gegenwart geringer Mengen eines Silylierungsmittels durchführt.
12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation in Gegenwart eines Katalysators durchführt.
13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt d) noch einem Lösungsmitteltausch unterwirft.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B33/158

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 06617 A (BASF AG ; ZIEGLER BERND (DE); MRONGA NORBERT (DE); TEICH FRIEDHELM) 9 March 1995 cited in the application see the whole document ---	1-4
A	EP 0 658 513 A (HOECHST AG.) 21 June 1995 see the whole document & DE 43 42 548 A cited in the application ---	1,5-9
P,A	JOURNAL OF POROUS MATERIALS, vol. 2, 1996, pages 315-324, XP000618097 SIV HAEREID & AL. : "Subcritical drying of silica gels" Siehe Seite 316 "Experimental procedure" -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1997

Date of mailing of the international search report

12.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/04821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9506617	09-03-95	AU-A- 7655594	22-03-95
		CN-A- 1132500	02-10-96
		EP-A- 0716641	19-06-96
		NO-A- 960820	28-02-96
-----			
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548	22-06-95
		JP-A- 7257918	09-10-95
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 96/04821

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C01B33/158		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 06617 A (BASF AG ; ZIEGLER BERND (DE); MRONGA NORBERT (DE); TEICH FRIEDHELM) 9. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4
A	EP 0 658 513 A (HOECHST AG.) 21. Juni 1995 siehe das ganze Dokument & DE 43 42 548 A in der Anmeldung erwähnt	1,5-9
P,A	JOURNAL OF POROUS MATERIALS, Bd. 2, 1996, Seiten 315-324, XP000618097 SIV HAEREID & AL. : "Subcritical drying of silica gels" Siehe Seite 316 "Experimental procedure"	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  17. Februar 1997		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  12.03.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Rigondaud, B



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9506617	09-03-95	AU-A- 7655594	22-03-95
		CN-A- 1132500	02-10-96
		EP-A- 0716641	19-06-96
		NO-A- 960820	28-02-96
-----			
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548	22-06-95
		JP-A- 7257918	09-10-95
-----			